

PAT-NO: JP405074464A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 05074464 A

TITLE: SEALED LEAD-ACID STORAGE BATTERY

PUBN-DATE: March 26, 1993

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

HORIE, SHOJI

YONEZU, WAKICHI

YASUDA, HIROSHI

TAKAHASHI, KATSUHIRO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

N/A

APPL-NO: JP03232778

APPL-DATE: September 12, 1991

INT-CL (IPC): H01M004/73, H01M004/14, H01M004/74

ABSTRACT:

PURPOSE: To improve deterioration of the charge acceptance property of a sealed lead-acid storage battery caused by the condition of being left overdischarged with micro current which has not conventionally been recognized.

CONSTITUTION: An anode absorption type sealed lead-acid storage battery in which the ratio of the mole number of PbO_2 in cathode active material at complete charging to that of sulfuric acid in electrolyte is not more than 1.0. A grid having a lead-tin alloy layer the tin content of which is 3 to 20wt.% is provided as a cathode grid on the whole or one part of the surface of a base made by a lead-tin-calcium alloy the tin content of which is 0.5 to 1.5wt%.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

DERWENT-ACC-NO: 1993-137913

DERWENT-WEEK: 199317

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Enclosed lead accumulator with negative electrode
absorbing oxygen@ gas in charging - comprises positive
electrode lattice contg. lead@-tin@ alloy on substrate
surface of lead@-tin@-calcium@ alloy NoAbstract

----- KWIC -----

Title - TIX (1):

Enclosed lead accumulator with negative electrode absorbing oxygen@ gas in
charging - comprises positive electrode lattice contg. lead@-tin@ alloy on
substrate surface of lead@-tin@-calcium@ alloy NoAbstract

Standard Title Terms - TTX (1):

ENCLOSE LEAD ACCUMULATOR NEGATIVE ELECTRODE ABSORB OXYGEN@ GAS
CHARGE
COMPRISE POSITIVE ELECTRODE LATTICE CONTAIN LEAD@ TIN@ ALLOY
SUBSTRATE SURFACE
LEAD@ TIN@ CALCIUM@ ALLOY NOABSTRACT

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-74464

(43)公開日 平成5年(1993)3月26日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/73	A 7803-4K		
	4/14	Q 8939-4K		
	4/74	B 7803-4K		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平3-232778

(22)出願日 平成3年(1991)9月12日

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社
大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 堀江 章二

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 米津 和吉

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 安田 博

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74)代理人 弁理士 小鍛冶 明 (外2名)

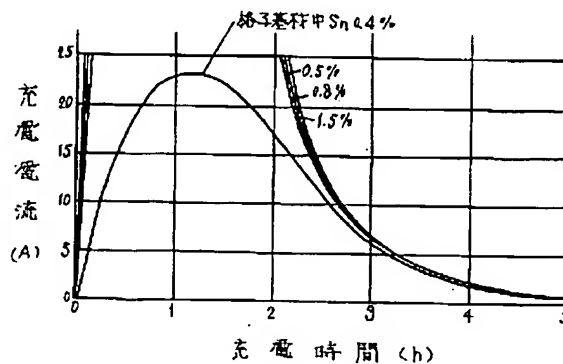
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 密閉型鉛蓄電池

(57)【要約】

【目的】 密閉型鉛蓄電池において従来認識されていなかったような微小電流での過放電放置条件による充電受入性の劣化を改善することを目的とする。

【構成】 陽極活物質中の完全充電時の PbO_2 のモル数に対する電解液中の硫酸のモル数の比が1.0以下である陰極吸収式の密閉型鉛蓄電池であって、陽極格子として錫の含有量が0.5～1.5重量%の鉛-錫-カルシウム系合金からなる基材の表面または表面の一部に、錫の含有量が3～20重量%の鉛-錫系合金層を有する格子体を備えたことを特徴とする。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】充電時に陽極板から発生する酸素ガスを陰極板で吸収除去する陰極吸収式の密閉型鉛蓄電池であって、陽極格子として、錫の含有量が0.5～1.5重量%の鉛-錫-カルシウム系合金からなる基材の表面または表面の一部に、錫の含有量が3～20重量%の鉛-錫系合金層を有する格子体を備えたことを特徴とした密閉型鉛蓄電池。

【請求項2】陽極格子として、錫の含有量が0.5～1.5重量%の鉛-錫-カルシウム系合金の鉛シートの少なくとも片面に、錫の含有量が3～20重量%の鉛-錫系合金薄膜を一体化し、網目状に展開したエキスパンド格子体を備えた請求項1に記載の密閉型鉛蓄電池。

【請求項3】陽極活物質中の完全充電時の PbO_2 のモル数に対する電解液中の硫酸のモル数の比が1.0以下である請求項1または2に記載の密閉型鉛蓄電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は陰極吸収式の密閉型鉛蓄電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】鉛-錫-カルシウム合金を格子体に使用した鉛蓄電池は、過放電状態で長時間放置された後は充電受入性が悪く、充電されにくくなる場合がある。この原因は、陽極板における格子体と活物質との界面に高抵抗の不動態層が形成されるためである。

【0003】そこで、格子体表面に多量の錫を存在させるなどの方法が実施されている。これによって格子と活物質との界面に形成される高抵抗層の性質が変化し、過放電放置後の回復性は大きく向上する。

【0004】このとき、従来認識されていた過放電放置とは、数十 CmA (C は電池容量 Ah)で完全に0V近くまで電池を放電し、その後電池を放置するような条件で行われるものであり、これは車載バッテリーがルームライトの消し忘れなどで長期放置されるような条件を模したものである。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、ある種の電池、例えば開放型の液入電池に比べて電池液量の少ない密閉型鉛蓄電池においては、陽極格子表面の錫濃度を高くしても、陽極活物質中の PbO_2 のモル数に対する電解液中の硫酸のモル数の比（以下、硫酸比率と呼ぶ）が1.0以下であり、このような構成の電池を従来認識されていなかったような過放電放置の条件にすると、充電受入性が著しく劣化する傾向があることがわかってきた。

【0006】すなわち、この条件とは1 CmA 以下の微小電流で電池を放電することにより過放電させるようなときである。このような条件下においても、硫酸比率が一般的に1.0以上である液入電池においては、陽極格子

2

表面の錫量を多くさえしておけば、このような充電受入性の劣化は見られない。

【0007】

【課題を解決するための手段】このような密閉型鉛蓄電池における課題を解決するために、本発明は、陰極吸収式の密閉型鉛蓄電池において、陽極格子に用いる鉛-錫-カルシウム系合金の錫の含有量を0.5～1.5重量%とすると共に、格子表面または表面の一部に、3～20重量%の高濃度の錫を含む鉛-錫系合金層を設けるものである。その具体的方法は、例えば、シート状素材を網目状に展開するいわゆるエキスパンド加工した格子体の素材として、錫の含有量が0.5重量%以上の鉛-錫-カルシウム合金からなる基材とし、その表面の少なくとも片面に、錫の含有量が3～20重量%の鉛-錫合金層を一体化するような方法が考えられる。

【0008】

【作用】先に述べたような比較的大きな電流で放電する過放電放置の場合、電解液量の多少にかかわらず、いかなる構成の電池においても、陽極格子表面の錫量を多くする。例えば、鉛-錫（0.3重量%）-カルシウム合金の格子体基材の表面に鉛-錫（5重量%）合金を一体化することにより、充電受入性の劣化を防ぐことができる。一方、1 CmA 以下の微小電流で電池を放電することにより過放電させるような条件の場合、硫酸比率が一般に1.0以上である開放型の液入電池においては充電受入性の劣化は見られないが、硫酸比率が1.0以下である密閉型鉛蓄電池においては陽極格子表面の錫量が多いだけでは充電受入性が著しく劣化する。しかしながら、硫酸比率が1.0以下である密閉型鉛蓄電池においても、錫濃度が0.5重量%以上の鉛-錫-カルシウム合金の格子体基材の表面に鉛-錫（5重量%）合金を一体化した陽極格子を用いたときは、充電受入性の劣化が認められない。

【0009】充電受入性の劣化の原因は、陽極板における格子体と活物質との界面に高抵抗の不動態層が形成されることによるものであるが、硫酸量に乏しい密閉型鉛蓄電池において、微小電流で電池を放電し過放電させるような条件によって形成された不動態層は、従来認識されていた過放電放置による不動態層とは異なっており、より深刻な高抵抗層であることがわかってきた。すなわち、このような過放電条件の場合、陽極格子表面の錫量を多くするだけではその層より内側の格子体に形成した高抵抗層を改善することができず、単に格子体基材中の錫量を多くしても格子体と活物質との界面に高抵抗の不動態層が形成されてしまい、充電受入性の劣化を引き起こすものである。

【0010】しかしながら、格子体表面に多量の錫が存在し、なお且つ格子体の基材中の錫がある一定量以上存在するならば、硫酸量に乏しい密閉型鉛蓄電池でも微小電流で電池を放電し過放電させるような条件によって形

成された不動態層の生成を押さえることができることを今回見出した。つまり、錫の含有量が0.5~1.5重量%の鉛-錫-カルシウム合金からなる基材の少なくとも片面に、錫の含有量が3~20重量%の鉛-錫合金層を一体化し、網目状に展開した陽極格子体をもつ本発明の密閉型鉛蓄電池の場合、微小電流で放電することにより過放電させるような条件下に置かれても、優れた充電受入性を示すものである。

【0011】また、格子表面層に高濃度の錫層を設けない場合には、基材の錫濃度を2%以上にすれば効果が得られるが、高価な錫の添加量が増大するためコスト上昇になる欠点がある。

【0012】さらに、この本発明の電池の作用の効果について過放電放置中の電池の端子電圧、内部抵抗および電解液比重の変化の図を用いて説明する。本発明の密閉型鉛蓄電池、従来の密閉型鉛蓄電池および液入電池を1CmA以下の微小電流で過放電させた場合の電池挙動を図1(a), (b), (c)に示す。ここで、この過放電放置後の充電受入性は、本発明の密閉型鉛蓄電池および液入電池では良好な回復性を示すが、従来の密閉型鉛蓄電池では充電受入性の劣化が認められる。

【0013】従来の密閉型鉛蓄電池と開放型の液入電池は、同一の陽極格子から構成されているにもかかわらず、充電受入性が大きく異なるが、これは硫酸比率が不動態層の形成に影響していることを示す。比較的大きな電流(数十CmA)の場合は、いずれの構成の電池も端子電圧は0V近くまで低下するが、図1(a)に示すように微小電流(1CmA以下)で過放電させた場合、密閉型鉛蓄電池では約6Vといった中途半端な電圧が維持される。これは密閉型鉛蓄電池が液入電池に比べ電解液中の硫酸が乏しい構成(硫酸比率が1.0以下)であるため、電解液中の硫酸がほとんど消費された状態で陽極活物質中にある程度の PbO_2 が残存し、この PbO_2 の電位が約6Vといった中途半端な電圧に現れているものである。このように密閉型鉛蓄電池では硫酸がほとんど消費された状態で中途半端な電圧で長期間維持されてしまうため、従来認識されていた過放電放置による不動態層よりも深刻な高抵抗層が格子界面に形成されと考えられる。

【0014】しかしながら、本発明の密閉型鉛蓄電池では同様の条件下におかれても充電受入性の劣化は見られない。これは図1(b)に示すように、本発明の密閉型鉛蓄電池では内部抵抗の増大が従来の密閉型鉛蓄電池のそれよりも押さえられていることからわかる。ここ

で、液入電池の内部抵抗は密閉型鉛蓄電池に比べ飛躍的に大きい、これは陽極活物質の形態が異なるためにそれ自体の内部抵抗が反映されているのであって、格子界面に形成される抵抗層に関して開放型の液入電池と密閉型鉛蓄電池を比較することはできない。

【0015】

【実施例】以下に本発明について実施例により説明する。

【0016】格子体の基材となる鉛-錫(0.5重量%および0.3重量%) - カルシウム(0.08重量%)合金の片面に鉛-錫(3重量%)合金を一体化し、これを圧延加工して厚さ1mmのシート状とした後に、網目状にエキスパンド加工して得られた格子体を用いて、(表1)のように4種類の電池を準備した。電池はいずれも6セル12Vで、密閉型鉛蓄電池の場合、1セルあたりの陽極活物質量は約500g、負極活物質量は約450g、硫酸量は約200gであり、開放型液入電池の場合、1セルあたりの陽極活物質量は約500g、負極活物質量は約400g、硫酸量は約250gである。

【0017】電池Aは本発明の陰極吸収式の密閉型鉛蓄電池であり、硫酸比率が1.0以下である電解液量に乏しい構成であって、格子体の基材の錫含有率は0.5%であり、格子体表面には厚さ10 μ mの鉛-錫(3重量%)合金層を形成している。

【0018】電池Bは格子体の表面に鉛-錫(3重量%)合金を一体化していないが、この点を除けば電池Aと同じ構成のものである。電池Cは格子体の基材の錫含有率が0.3重量%である以外、電池Aと同じ構成のものである。電池Dはいわゆる開放型の液入電池であって、硫酸比率が1.0以上であり、格子体の基材の錫含有率は0.3重量%である。

【0019】これらの電池を用いて過放電後の回復性に関する比較試験を行った。試験結果は(表1)の通りである。ここで、過放電条件Aは、10 Ω の抵抗を接続し40℃中で15日間放電させ、さらに開路状態で15日間放置した。過放電条件Bは、500 Ω の抵抗を接続し60℃中で3日間放電させた。上記4種類の電池についてこれらの過放電を行った後、25℃で15V定電圧(最大電流25A)で5時間充電を行い、その後の電池容量を初期の電池容量に対する比率、すなわち容量回復率で充電受入性を評価した。

【0020】

【表1】

5		6			
電池		A	B	C	D
タイプ		密閉型	密閉型	密閉型	開放型 液入
硫酸比率		1.0以下	1.0以下	1.0以下	1.0以上
格子体基材中の錫含有率		0.5%	0.5%	0.3%	0.3%
格子体表面処理の有無		有	無	有	有
容量 回復 率	過放電条件 A	98%	37%	94%	97%
	過放電条件 B	98%	9%	26%	95%

【0021】試験結果により、過放電条件Aつまり単なる過放電放置の場合は、電池Bでは回復性が悪いが、これ以外の格子体表面に多量の錫が存在するものはいずれも優れた回復性を示している。一方、過放電条件Bつまり微小電流で放電することにより過放電させるような条件の場合、液入電池では回復性がほとんど劣化していない。しかしながら、硫酸の乏しい密閉型鉛蓄電池においては、本発明の電池A、電池Bおよび電池Cを比較することにより、格子体表面に多量の錫が存在しても格子体の基材の錫含有率により回復性に大きな違いがあり、この効果は格子体基材中の錫だけによるものでもないことがわかる。すなわち、格子体表面に多量の錫が存在し、なおかつ格子体の基材中の錫がある一定量以上存在することが、回復性に有効であることを示している。

【0022】次に、格子体表面の錫含有率を3重量%、格子体の基材中の錫含有率を0.4重量%、0.5重量%、0.8重量%、1.5重量%とし、上記の電池Aと同様の密閉型鉛蓄電池を準備し、過放電条件Bの場合の回復性を調べた。回復充電時の充電時間と充電電流の変化との関係を図2に示す。この結果より、格子体基材中*

*の錫が0.5重量%以上ではいずれも充電受入性に優れて特に差異がないが、0.4重量%のものは充電受入性に劣ることがわかる。ところで、格子体基材中の錫が1.5重量%を越えると、エキスパンド加工が非常に困難であることから、本発明の効果を確保するためには格子体の基材中の錫含有率を0.5～1.5重量%とすることが有効であることがわかる。

【0023】さらに、格子体の基材中の錫含有率を0.5重量%とし、格子体表面の錫含有率を1.5重量%、3重量%、5重量%、10重量%、20重量%とした電池について、過放電条件Bの場合の回復性を調べた。回復充電時の充電時間と充電電流の変化との関係を図3に示す。この結果より、格子体表面の錫が1.5重量%のものは充電受入性が悪く、3重量%以上ではいずれも充電受入性に優れていることがわかる。但し、格子体表面の錫が多量になると、格子体表面からの錫の溶出により放置中の自己放電量や寿命試験中の減液量に対して悪影響を及ぼすため、これらの特性を悪化させることなく過放電回復性を向上させる格子体表面の錫の含有率は3～20重量%が適切であることがわかる。

【0024】

【発明の効果】以上の実施例の説明から明らかなように、本発明によれば陽極活物質中の完全充電時の PbO_2 のモル数に対する電解液中の硫酸のモル数の比が1.0以下である密閉型鉛蓄電池において、従来認識されていなかったような過放電放置条件、つまり1CmA以下の微小電流で電池を放電することにより過放電させるような条件下でも、優れた充電受入性を確保できるものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の密閉型鉛蓄電池、従来の密閉型鉛蓄電池および液入電池を微小電流で過放電させた場合の特性を示す図

【図2】格子体基材中の錫濃度による過放電放置後の充電受入性の違いを示す図

【図3】格子体表面層の錫濃度による過放電放置後の充電受入性の違いを示す図

【図1】

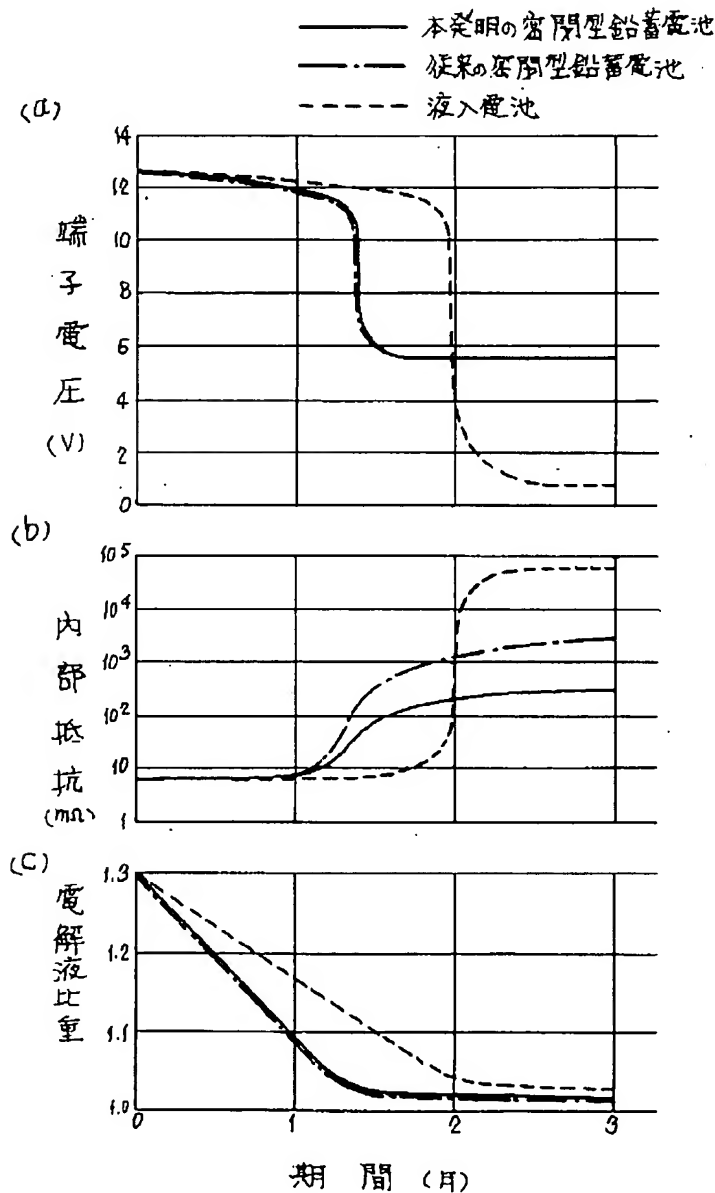


Figure 1 is a line graph showing the relationship between charging current (A) and charging time (h) for a grid-based material with 0.4% Sn. The y-axis represents charging current (A) from 0 to 25, and the x-axis represents charging time (h) from 0 to 5. The graph includes curves for 0.5%, 0.8%, and 1.5% Sn concentrations. The 0.4% Sn curve peaks at approximately 23 A at 1.5 h. The 0.5%, 0.8%, and 1.5% Sn curves show a sharp increase in current after 2 h, reaching 25 A at approximately 2.5 h, 3.0 h, and 3.5 h respectively.

Figure 1 is a line graph showing the relationship between charging current (A) and charging time (h) for different Sn concentrations in a lattice surface layer. The y-axis is labeled '充電電流 (A)' and ranges from 0 to 2.5. The x-axis is labeled '充電時間 (h)' and ranges from 0 to 4. Five curves are shown for Sn concentrations of 3%, 5%, 10%, 20%, and 1.5%. The 3% Sn curve starts at 2.5 A and decreases rapidly. The 5%, 10%, and 20% Sn curves start at 2.0 A and decrease. The 1.5% Sn curve starts at 0 A, peaks at approximately 1.7 A at 1.5 hours, and then decreases.

(72)発明者 高橋 勝弘
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内